

JP2001072418/PN
AN 2001-082852 [10] WPIDS

DNN N2001-063283 DNC C2001-024152

TI Glass paste for making a plasma flat panel display comprises a magnesium titanate powder.

IN SAEGUSA, K; TANAKA, S

PA (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

PI EP 1065693 A2 20010103 (200110)* EN 6p

R: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT

RO SE SI

JP 2001072418 A 20010321 (200122) 5p <--

JP 2001072434 A 20010321 (200122) 5p

ADT EP 1065693 A2 EP 2000-113101 20000627; JP 2001072418 A JP 2000-98714 20000331; JP 2001072434 A JP 2000-98713 20000331

PRAI JP 2000-98714 20000331; JP 1999-185743 19990630; JP 2000-98713 20000331

AN 2001-082852 [10] WPIDS

AB EP 1065693 A UPAB: 20010220

NOVELTY - A glass paste comprises a magnesium titanate powder. The powder has a value of at least 0.1 to at most 5 obtained by dividing its primary particle size of at least 0.1 to at most 10 μm based on a scanning electron microscope (SEM) photograph by its BET (Brunauer-Emmett-Teller) specific surface area of at least 0.1 to at most 10 m^2/g . The particle of the magnesium titanate powder has a polyhedral form having no fractured surface.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for

(i) a method for producing a magnesium titanate powder wherein titanium dioxide or a precursor converted to titanium dioxide by calcining is mixed with magnesium oxide or a precursor converted to magnesium oxide by calcining and the mixture is calcined at 600-1200 deg. C in an atmosphere containing (a) hydrogen chloride, (b) component prepared from molecular chlorine and steam, and/or (c) molecular chlorine; and

(ii) a glass paste obtained by adding organic material(s) to a composition comprising the magnesium titanate powder (at least 1 to at most 80 wt.%) compounded into a low melting point glass powder having a transition glass temperature of 500 deg. C or less.

USE - For making a plasma flat panel display (claimed), particularly for forming a barrier rib in a plasma flat panel display, which is useful as a large area television or a wall-mounting television.

ADVANTAGE - The glass paste containing magnesium titanate has high refractive index and low dielectric constant.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-72418

(P2001-72418A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 1 G 23/00

識別記号

F I

C 0 1 G 23/00

テームコード* (参考)

C 4 G 0 4 7

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-98714 (P2000-98714)

(22) 出願日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(31) 優先権主張番号 特願平11-185743

(32) 優先日 平成11年6月30日 (1999.6.30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 田中 紳一郎

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 三枝 邦夫

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

Fターム (参考) 4G047 CA07 CB04 CC03 CD03 CD04

(54) 【発明の名称】 チタン酸マグネシウム粉末の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 PDPの基板に形成する必要がある隔壁等に好適な、ガラス材料に無機粉末を添加したガラスペースト配合用フィラーとして好適なチタン酸マグネシウム粉末の製造方法を提供する。

【解決手段】 1 酸化チタンまたは焼成により酸化チタンとなる前駆体と、酸化マグネシウムまたは焼成により酸化マグネシウムとなる前駆体を混合し、該混合原料を下記の(1)～(3)から選ばれるガスの1種を含有する雰囲気中、600℃～1200℃温度範囲で焼成することを特徴としたチタン酸マグネシウム粉末の製造方法、およびその製法にて得られるチタン酸マグネシウム粉末。

(1) 塩化水素

(2) 分子状塩素と水蒸気から調製される成分

(3) 分子状塩素

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化チタンまたは焼成により酸化チタンとなる前駆体と、酸化マグネシウムまたは焼成により酸化マグネシウムとなる前駆体を混合し、該混合物を下記の(1)～(3)から選ばれるガスの1種を含有する雰囲気中、600～1200℃の温度範囲で焼成することを特徴とするチタン酸マグネシウム粉末の製造方法。

(1) 塩化水素

(2) 分子状塩素と水蒸気から調製される成分

(3) 分子状塩素

【請求項2】請求項1記載の製造方法にて得られるチタン酸マグネシウム粉末であり、SEM写真による一次粒径が0.1μm以上10μm以下であり、BET比表面積が0.1m²/g以上10m²/g以下であるチタン酸マグネシウム粉末。

【請求項3】請求項1記載の製造方法にて得られるチタン酸マグネシウム粉末であり、SEM写真による一次粒径をBET比表面積から算出した一次粒径で除した値が0.1以上5以下であるチタン酸マグネシウム粉末。

【請求項4】請求項1記載の製造方法にて得られるチタン酸マグネシウム粉末であり、粒子が実質的に破砕面を有さない多面体形状であるチタン酸マグネシウム粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイパネル（以下PDPと称する）の基板に形成する必要のある隔壁等に好適な、ガラス材料に無機粉末を添加したガラスペーストに配合するフィラーとして好適なチタン酸マグネシウムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】PDPは、薄型軽量でかつ大画面が実現可能なディスプレイパネルであり、今後、大画面テレビや壁掛けテレビ用に使用されることが期待されている。パネルとしての現状の問題点の一つは、画面の輝度不足であり、輝度向上のための提案が種々なされているところである。例えば、蛍光体の塗布や隔壁形成の方法について検討がなされている。隔壁はガラス製であり、ガラス粉末を成形し焼成して緻密化することにより形成されている。ガラス粉末にアルミナやジルコン等の無機粉末を充填することは従来から提案されていた。しかし、ガラス粉末で隔壁を成形後、焼成する工程において熔融状態となったガラスが成形された形を保つようにすることがこれら無機粉末添加の目的であった。

【0003】一方、ガラス粉末で成形された隔壁の反射率を向上させることができれば、隔壁表面に塗布された蛍光体から発せられた光を効率良く表示に使用することができ、実質的に画面の明るさの向上を図ることができる。アルミナやジルコンより屈折率の高い無機粉末を隔壁のガラスのフィラーとして使用し、隔壁において蛍光体よりパネル後方に発せられた光を高屈折率のフィラー

粒子によりパネル前方へ反射および散乱させることにより、輝度向上が図れる可能性がある。反射材として屈折率が2.6と高い酸化チタンを使用する考えは、例えば、特開平8-321257号公報に「蛍光体の発光を有効にパネル前面に導く目的で、逆に隔壁を白くした方が良い場合もある。この場合には、耐火性の白色顔料としてチタニア等が用いられる。」との開示があるが、酸化チタン（チタニア）は比誘電率がルチル型で100～110、アナターゼ型で50であり、PDP隔壁フィラーとしては誘電率が高い。PDPにおいては、PDPのセルの電気容量を下げるのが検討されており、隔壁材フィラーにも低い誘電率が求められている。また、アルミナやジルコンより屈折率が高く、酸化チタンより誘電率が低い材料を隔壁のガラスのフィラーとして使用することにより、隔壁において蛍光体よりパネル後方に発せられた光を高屈折率のフィラー粒子によりパネル前方へ反射および散乱させることにより、輝度向上に寄与し、かつセルの電気容量を低減させる可能性が想定される。フィラーとして従来より、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコンが検討されてきたが、いずれも高屈折率と低誘電率を十分兼ね備えるものではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、PDPの基板に形成する必要のある隔壁等に好適な、ガラス材料に無機粉末を添加したガラスペースト配合用フィラーとして好適なチタン酸マグネシウム粉末の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意探索検討の結果、酸化チタンまたは焼成により酸化チタンとなる前駆体と、酸化マグネシウムまたは焼成により酸化マグネシウムとなる前駆体を混合し、塩素含有雰囲気ガス中、特定の温度範囲で焼成することにより、目的のプラズマディスプレイパネル隔壁形成用ガラスペーストのフィラー材として好適なチタン酸マグネシウム粉末を取得できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】すなわち、本発明は以下の1～4を提供する。

1 酸化チタンまたは焼成により酸化チタンとなる前駆体と、酸化マグネシウムまたは焼成により酸化マグネシウムとなる前駆体を混合し、該混合物を下記の(1)～(3)から選ばれるガスの1種を含有する雰囲気中、600～1200℃の温度範囲で焼成することを特徴としたチタン酸マグネシウム粉末の製造方法。

(1) 塩化水素

(2) 分子状塩素と水蒸気から調製される成分

(3) 分子状塩素

2 上記1記載の製造方法にて得られるチタン酸マグネシウム粉末であり、SEM写真による一次粒径が0.1

(3)

μm 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であり、BET比表面積が $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下であるチタン酸マグネシウム粉末。

3 上記1記載の製造方法にて得られるチタン酸マグネシウム粉末が、SEM写真による一次粒径をBET比表面積から算出した一次粒径で除した値が 0.1 以上 5 以下であるチタン酸マグネシウム粉末。

4 上記1記載の製造方法にて得られるチタン酸マグネシウム粉末であり、粒子が実質的に破砕面を有さない多面体形状であるチタン酸マグネシウム粉末。

【0007】

【発明の実施の形態】以下本発明について詳細に説明する。チタン酸マグネシウムの比誘電率が 18 （文献値）と低く、屈折率を測定した結果、 $2.2\sim 2.3$ という高い値が得られ、屈折率が高いことを確認し、チタン酸マグネシウムがPDP隔壁材フィラーとして用い得ることを見出した。しかし、PDP隔壁材料であるガラス粉末との混合を考えると、ガラス粉末との粒径差が少ない、SEM写真による一次粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の範囲が好適であり、好ましくは $0.3\sim 5\mu\text{m}$ の範囲である。 $0.1\mu\text{m}$ 未満または $10\mu\text{m}$ を超える場合はガラス粉末との混合が適切に行えない場合がある。粒子形状については球状のものよりも反射や散乱に適した多面体形状が好適である。

【0008】粒子が大きく、かつ粒子表面の凹凸が少ないことを示す低いBET比表面積範囲、すなわち $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $0.3\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ がさらに好ましい。BET比表面積から算出した粒径が $10\mu\text{m}$ の場合のBET比表面積は $0.1\text{m}^2/\text{g}$ であるのでBET比表面積は $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。

【0009】SEM写真による一次粒径をBET比表面積から算出した一次粒径で除した値が 0.1 以上 5 以下、好ましくは 0.5 以上 1.5 以下である凝集粒子の少ないチタン酸マグネシウム粉末が好適である。BET比表面積から粒径を算出するには、 6 （定数） $\div 3.9$ （チタン酸マグネシウムの理論密度で単位は g/cm^3 ） \div BET比表面積（ m^2/g ）によりもとめることができる。凝集粒子が多い場合は粒子の面同士がつながっているため表面積が小さくなり、その結果SEM写真による一次粒径をBET比表面積から算出した粒径で除した値が小さくなるので、 0.1 以上が望ましく、 0.5 以上がさらに望ましい。凝集粒子は隔壁を形成した場合の隔壁中の欠陥の原因となる。一方、粒子形状が不定形で面に欠陥が多く、凹凸が多い場合はSEM写真による一次粒径をBET比表面積から算出した粒径で除した値は大きくなり、 3 以下が好ましく、 1.5 以下がさらに好ましい。粒子表面に欠陥が多く凹凸が多い場合は、光の反射効果が十分発現しない。

【0010】粒子形状については球状ではなく、反射や

散乱に適した実質的に破砕面を有さない多面体形状が好適である。該多面体形状の粒子はチタン酸マグネシウムの単結晶よりなる粒子により実現される。単結晶粒子は原子の配列に起因する結晶面が粒子表面に現れ、粒子に多面体形状を賦与する。チタン酸マグネシウムの形状は直方体を基本とするので、面の数は 6 面以上である。面の数が 30 面を超えると形状が球状に近くなり、光の反射が球状粒子と変わらなくなる。

【0011】本発明のチタン酸化マグネシウム粉末は、次のようにして製造することができる。例えば、アナターゼやルチル型の酸化チタン粉末に、酸化マグネシウム粉末や水酸化マグネシウム粉末を混合することにより焼成用原料を得ることができる。あるいは、アナターゼやルチル型の酸化チタン粉末に、塩化マグネシウムや硫酸マグネシウムを湿式で混合し、混合物を乾燥することによっても焼成用原料を得ることができる。該焼成用原料を塩素含有雰囲気中 $600\sim 1200^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することにより、目的とするチタン酸化マグネシウム粉末が生成する。

【0012】また、本発明のチタン酸マグネシウム粉末は、次のようにして製造することもできる。硫酸法の酸化チタンの製造工程で生じるメタチタン酸スラリーを乾燥させて得られた粉末や、四塩化チタン水溶液の中和や加水分解により生じるオルトチタン酸等、加熱により酸化チタンに転換しうるチタン化合物を、水酸化マグネシウムと混合し、塩素を含む雰囲気中で $600\sim 1200^\circ\text{C}$ の温度範囲、望ましくは $800\sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲で、望ましくは 10 分以上 6 時間以下焼成することにより得ることができる。

【0013】さらに、本発明のチタン酸化マグネシウム粉末は、酸化チタンまたは焼成により酸化チタンとなる前駆体と、酸化マグネシウムまたは焼成により酸化マグネシウムとなる前駆体を混合し、該混合原料を塩素を含む雰囲気中で焼成することにより得られるが、塩素を含む雰囲気とは、下記の（１）～（３）から選ばれるガスの１種を含有する雰囲気である。

（１）塩化水素

（２）分子状塩素と水蒸気から調製される成分

（３）分子状塩素

【0014】該混合物を焼成する雰囲気が塩化水素ガスである場合、塩化水素を好ましくは 1 体積％以上、さらに好ましくは 10 体積％以上含む雰囲気中で、 $600\sim 1200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $900\sim 1100^\circ\text{C}$ の温度範囲で、好ましくは 10 分以上 6 時間以下、該混合物を焼成する。

【0015】該混合物を焼成する雰囲気が分子状塩素と水蒸気から調製される成分からなるガス雰囲気の場合、好ましくは分子状塩素を 0.5 体積％以上と水蒸気を 0.5 体積％以上、さらに好ましくは分子状塩素を 5 体積％以上と水蒸気を 5 体積％以上含む雰囲気中で、 60

(4)

0～1200℃、好ましくは900～1100℃の温度範囲で、好ましくは10分以上6時間以下、該混合物を焼成する。

【0016】該混合物を焼成する雰囲気は分子状塩素ガス雰囲気の場合、分子状塩素を好ましくは0.5体積%以上、さらに好ましくは5体積%以上含む雰囲気中で、600～1200℃、好ましくは900～1100℃の温度範囲で、好ましくは10分以上6時間以下、該混合物を焼成する。

【0017】焼成にはガス雰囲気が制御できる炉であれば、工業的に使用される、バッチ式焼成炉、トンネル炉、ロータリーキルンが使用できる。得られた粒子が大きい場合は、微細なチタン酸マグネシウム粉末を該焼成用原料に混合することにより、微細なチタン酸マグネシウム粉末の粒子が種結晶として作用し、粒径を小さくすることができる。微細なチタン酸マグネシウム粉末の添加量が多いほど粒径は小さくなる。

【0018】隔壁形成用ガラスペースト中へのチタン酸マグネシウム粉末の混合方法は特に限定されないが、チタン酸マグネシウム粉末が均一かつ十分分散した状態で含有されている必要があり、パーティカルグラニュレータやレディゲミキサー等の高速攪拌翼が装備された混合機、または、ボールミル等メディアを用いる混合方法により、乾式または水や有機溶媒を加えた湿式による混合を行うことができる。

【0019】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0020】なお、本発明における各種の測定は次のように行った。

1. SEM写真による一次粒径

SEM（走査型電子顕微鏡、日本電子株式会社製：T-220）を使用して粉末の写真を撮影し、その写真から5ないし10個の粒子を選び出して大きさを測定し、その平均値を求めた。

2. BET比表面積

マイクロメリティックス社製フローソーブII2300型を使用してBET1点法により測定した。

【0021】実施例1

以下のようにしてチタン酸マグネシウム粉末を作製した。住友シチックス製四塩化チタン水溶液5223gに水4645gを加えた。堺化学工業製チタニアSTR-60N（商品名）を1.4g秤取し、塩酸を加えてpHを2に調整した水70gに加え、超音波ホモナイザーにより分散させた後、該分散液を四塩化チタン水溶液に添加した。水3.3kgを入れた反応容器にpH電極と攪拌機を取り付け、チューブポンプにより該四塩化チタン水溶液を滴下するとともに、pH電極をpH=2.7に設定したpHコントローラに接続して別のチューブポンプを制御し、48重量%水酸化ナトリウム水溶液を

反応容器に滴下してpH=2.7に制御した中和析出反応を行った。反応を終了した後も攪拌を続け、1時間後に攪拌を停止した。中和析出後の反応液は白色の析出物が分散した状態であり、濾紙を使用して吸引濾過により析出物のケーキを得、その上に水を注いで吸引濾過を行うことによりケーキを洗浄した。得られた洗浄ケーキを130℃に設定した乾燥機により乾燥させ、乾燥ケーキを得た。得られた乾燥ケーキ10.9gに水酸化マグネシウムを8.0gとイソプロピルアルコール25gを添加し、鉄芯入りプラスチックボールとともに250mlポリエチレン製広口瓶に入れ、2時間ボールミル混合を行った。得られたスラリーをロータリーエバポレータを使用して乾燥させ、焼成前粉末を得た。該焼成前粉末をアルミ製のポートに4g仕込み、石英ガラス製炉芯管を有した炉により焼成した。昇温速度は10℃/分とし、400℃からHClガスを30ml/分と窒素を70ml/分とを流し（HCl濃度30体積%）、950℃で30分保持後、HClガスと窒素ガスを停止して空気100ml/分を流して放冷した。

【0022】得られた粉末をX線回折により調べた結果、MgTiO₃単相よりなる粉末であった。主に多面体形状の粒子よりなり、SEM写真から得られた平均粒径は1.8μmであった。BET比表面積は0.54m²/gであった。文献値のチタン酸マグネシウムの密度3.9g/cm³とBET比表面積から粒径を算出すると2.8μmとなり、（SEM写真による平均粒径）/（BET比表面積から算出した粒径）は0.6となった。

【0023】ガラス添加試験を以下のように行うことができる。得られたチタン酸マグネシウム粉末2gと、ガラス転移点が420℃と低い旭硝子製ガラス粉末ASF-1340（商品名）8gを、アルミナボールと250mlポリエチレン製広口瓶を使用して1時間ボールミル混合する。得られる混合粉末を13mmφの金型を使用し、300kg/cm²の圧力でペレット状にプレス成形する。昇温速度5℃/分で空气中600℃で20分間焼成する。得られるペレットの比誘電率は、公知の計算式（チタン酸バリウム実用化研究会年報第13報XIV-74-特「最近の結晶化ガラス」作花済夫第18頁のD式）を用いて算出すると14となる。

【0024】実施例2

実施例1で使用した焼成前粉末（四塩化チタン析出物と水酸化マグネシウムの混合物）を、実施例1と同じ炉を使用して、焼成温度を1100℃とした以外は同一条件で焼成した。得られた粉末はX線回折により調べた結果、MgTiO₃が主とした相であるが、MgTi₂O₅が混合した粉末であった。主に多面体形状の粒子よりなり、SEM写真から得られた平均粒径は5.1μmであった。BET比表面積は0.42m²/gであった。BET比表面積から算出した粒径は3.7μmとなり、

(5)

(SEM写真による平均粒径) / (BET比表面積から算出した粒径) は1.4となる。得られた粉末を使用して屈折率の測定を行った。高屈折率の媒体に埋め込んでベッケ線を光学顕微鏡により観察する方法により、屈折率は2.2~2.3と測定された。得られたチタン酸マグネシウム粉末を実施例1と同様に低融点ガラスに混合して焼成することができる。得られるペレットの比誘電率を計算すると、1.4となる。

【0025】実施例3

石原産業株式会社製アナターゼ型酸化チタンA-100 (商品名) を462gと協和化学工業株式会社製水酸化マグネシウム200-06H (商品名) を344g秤量して容積10Lのポリエチレン製の容器に入れた。該容器に直径15mmの鉄芯入りプラスチックボール9.7kgを入れ、2時間乾式でボールミル混合を行った。得られた混合物を空气中1100℃で1時間焼成し、チタン酸マグネシウム粉末を得た。得られた粉末を、日本ニューマチック工業株式会社製ジェットミルPJM-100SP型を使用し、空気圧6kg/cm²で粉碎した。得られた粉末はX線回折の結果、チタン酸マグネシウムであった。得られた粉末のBET比表面積は3.7n²/g、SEM写真による粒径は0.4μmであった。上記酸化チタン粉末A-100を462gと水酸化マグネシウム粉末200-06Hを344gと、さらに得られた該チタン酸マグネシウム粉末80gを上記の容積10Lのポリエチレン容器と鉄芯入りプラスチックボールを使用して、乾式で2時間ボールミル混合を行い混合原料を得た。該混合原料830gを石英ガラス製ボートに仕込み、不透明石英製炉芯管を有する炉を使用して焼成した。昇温速度は5℃/分とし、400℃まで空气中で焼

成した。400℃で塩化水素30体積%と窒素70%のガスを導入し、1000℃で30分焼成し、塩素を除去するため雰囲気を実際に切り替えてさらに1000℃で1時間焼成した後降温した。炉から取出した粉末を前記ジェットミルPJM-100SP型により粉碎した。得られた粉末をX線回折により調べた結果、MgTiC₃単相であった。主に多面体形状の粒子よりなり、SEM写真から得られた平均粒径は2.0μmであった。BET比表面積は0.68m²/gであった。BET比表面積から算出した粒径は2.3μmとなり、(SEM写真による平均粒径) / (BET比表面積から算出した粒径) は0.87となる。

【0026】比較例1

石原産業株式会社製アナターゼ型酸化チタンA-100 (商品名) を462gと協和化学工業株式会社製水酸化マグネシウム200-06H (商品名) を338g秤量して容積10Lのポリエチレン製の容器に入れた。該容器に直径15mmの鉄芯入りプラスチックボール9.7kgを入れ、2時間乾式でボールミル混合を行った。得られた混合物を空气中700℃で1時間焼成した。得られた粉末のX線回折パターンを調べた結果、最強ピーク比が酸化チタン(アナターゼ)と酸化マグネシウムが9:1であり、チタン酸マグネシウムのピークは見られなかった。

【0027】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、プラズマディスプレイパネルの隔壁リブ形成用ガラスペーストのフィラーとして好適なチタン酸マグネシウム粉末を提供することができる。